

T S1/9

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2006 The Thomson Corp. All rts. reserv.

016092648 **Image available**

WPI Acc No: 2004-250524/200424

Related WPI Acc No: 2004-250523; 2004-286214

XRAM Acc No: C04-098675

XRPX Acc No: N04-198522

Ink for organic electroluminescent positive hole injection layers, contains acceptor element having polythiophene and donor element having polystyrene sulfonic acid, dispersed in water, and has preset ionization potential

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE); ENOMOTO S (ENOM-I); HASEGAWA R (HASE-I); IWANAGA H (IWAN-I); KIHARA N (KIHA-I); MORI Y (MORI-I); NAITO K (NAIT-I); NAKAI Y (NAKA-I); SAKAI K (SAKA-I); YAMAMOTO K (YAMA-I)

Inventor: ENOMOTO S; HASEGAWA R; IWANAGA H; KIHARA N; MORI Y; NAITO K; NAKAI Y; SAKAI K; YAMAMOTO K

Number of Countries: 003 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2003338380	A	20031128	JP 2002146562	A	20020521	200424 B
KR 2003078731	A	20031008	KR 200319376	A	20030328	200424
US 20040018386	A1	20040129	US 2003395253	A	20030325	200424
US 6811897	B2	20041102	US 2003395253	A	20030325	200472

Priority Applications (No Type Date): JP 2002146562 A 20020521; JP 200297913 A 20020329; JP 2002146561 A 20020521

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2003338380	A		10	H05B-033/22	
KR 2003078731	A			H05B-033/10	
US 20040018386	A1			H05B-033/12	
US 6811897	B2			H05B-033/12	

Abstract (Basic): JP 2003338380 A

NOVELTY - Ink for organic electroluminescent positive hole injection layers contains a blend of acceptor element containing polythiophene and its derivative and donor element containing polystyrene sulfonic acid and its derivative, dispersed in water. The ink has ionization potential of 5.3 eV.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

(1) manufacture of ink for organic electroluminescent positive hole injection layers; and

(2) manufacture of organic electroluminescent display device.

USE - For manufacture of organic electroluminescent positive hole injection layers and manufacture of organic electroluminescent device (claimed).

ADVANTAGE - The organic electroluminscent device formed using the ink, has high electroluminscence, intensity and durability.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the measuring method of ionization potential. (Drawing includes non-English language text). pp; 10 DwgNo 1/3

Title Terms: INK; ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; POSITIVE; HOLE; INJECTION; LAYER; CONTAIN; ACCEPT; ELEMENT; DONOR; ELEMENT; POLYSTYRENE; SULPHONIC; ACID; DISPERSE; WATER; PRESET; IONISE; POTENTIAL

Derwent Class: A85; A97; G02; L03; U11; U14; X26

International Patent Class (Main): H05B-033/10; H05B-033/12; H05B-033/22

International Patent Class (Additional): C09D-011/00; C09K-011/06; H01B-001/12; H05B-033/14

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-E11C; G02-A05B; L03-G05F; L03-J

Manual Codes (EPI/S-X): U11-A15B; U14-J02D2; X26-J

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 2004; P1503 H0293 P0044 D01 D23 D22 D43 D51 D56 D59 F00; S9999
S1616 S1605

002 2004; G4002 G0191 G0102 G0022 D01 D10 D12 D18 D19 D31 D51 D53 D58
D60 D76 D88 F62; H0000; H0011-R; S9999 S1616 S1605; P1741

003 2004; ND01; ND07; Q9999 Q9472 Q7512; N9999 N6439; N9999 N5889-R;
N9999 N6177-R; N9999 N6633 N6611; N9999 N7078-R N7034 N7023; N9999
N7147 N7034 N7023; K9483-R; K9687 K9676; K9676-R; K9712 K9676;
N9999 N6860 N6655; N9999 N6780-R N6655; B9999 B5696 B4284 B4240;
B9999 B5287 B5276; K9416

004 2004; R01740 G2335 D00 F20 H- O- 6A; A999 A475

?

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁷
H05B 33/10

(11) 공개번호 록2003-0078731
(43) 공개일자 2003년10월08일

(21) 출원번호 10-2003-0019376
(22) 출원일자 2003년03월28일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00097913 2002년03월29일 일본(JP)
JP-P-2002-00146561 2002년05월21일 일본(JP)
JP-P-2002-00146562 2002년05월21일 일본(JP)

(71) 출원인 가부시끼가이샤 도시바
일본국 도쿄도 미나토구 시바우라 1조메 1방 1고

(72) 나이토,카즈유키
발명자 일본카나가와-켄카와사키-시사이와이구코무카이-도시바-조1가부시끼가이샤도시바시/오리서치앤드디벨롭
먼트센터

키하라,나오코
일본사이타마-켄후카야-시하타라-조1-9-2가부시끼가이샤도시바시/오푸카야워크

하세가와,레이
일본카나가와-켄카와사키-시사이와이구코무카이-도시바-조1가부시끼가이샤도시바시/오리서치앤드디벨롭
먼트센터

에노모토,신타로
일본카나가와-켄카와사키-시사이와이구코무카이-도시바-조1가부시끼가이샤도시바시/오리서치앤드디벨롭
먼트센터

나카이,유타카
일본카나가와-켄카와사키-시사이와이구코무카이-도시바-조1가부시끼가이샤도시바시/오리서치앤드디벨롭
먼트센터

야마모토,카주시게
일본사이타마-켄후카야-시하타라-조1-9-2가부시끼가이샤도시바시/오푸카야워크

이와나가,히로키
일본카나가와-켄카와사키-시사이와이구코무카이-도시바-조1가부시끼가이샤도시바시/오리서치앤드디벨롭
먼트센터

사카이,키미토
일본카나가와-켄카와사키-시사이와이구코무카이-도시바-조1가부시끼가이샤도시바시/오리서치앤드디벨롭
먼트센터

모리,야수시
일본카나가와-켄카와사키-시사이와이구코무카이-도시바-조1가부시끼가이샤도시바시/오리서치앤드디벨롭
먼트센터

(74) 대리인 장수길
구영창

심사청구 : 있음

(54) 유기 EL 디스플레이 장치의 정공주입층 형성용 잉크 및 그의 제조 방법, 유기 EL 디스플레이 장치, 및 그의 제조 방법

요약

본 발명은 단색 또는 상이한 복수의 색을 방출할 수 있는 유기 전자발광 소자(각각의 유기 전자발광 소자는 양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 중합체 발광층, 및 정공주입층이 구비됨)를 포함하는 2차원 배열의 픽셀을 포함하는 유기 전자발광 디스플레이 장치에 대해 개시한다.

상기 정공주입층은 폴리티오펜 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 공여체 분자 및 폴리스티렌술폰산 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 수용체 분자를 포함하는 고체 물질을 포함하고, 상기 정공주입층내 술페이트 이온의 농도는 125 pp m 이하로 한정되고, 110,000 이하의 분자량(이 분자량은 254 nm 파장의 UV를 사용해서 측정되는 수성 겔투과 크로마토그래피에서 소듐 폴리스티렌술포네이트로서 전환됨)을 갖는 성분은 총 고체 물질을 기준으로 35 중량% 이하로 한정된다.

대표도

도 1

색인어

정공주입층, 유기 전자발광 디스플레이 장치, 폴리티오펜, 폴리스티렌술폰산, 중합체 발광층

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 한 실시태양의 유기 EL 디스플레이 장치를 예시하는 횡단면도를 나타낸다.

도 2는 발광층의 이온화 포텐셜을 측정하는 방법의 예시하는 그래프이다.

도 3은 유기 EL 디스플레이 장치의 정공주입층 형성용 잉크의 고체 물질들의 중량 및 잉크의 광산란세기 간의 관계를 예시하는 그래프이다.

도 4는 중합체의 입경과 중합체의 부피비 간의 관계를 예시하는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 한 실시태양인 유기 EL 디스플레이 소자를 예시하는 횡단면도이다.

도 6은 잉크 A1의 겔투과 크로마토그램을 예시하는 그래프이다.

도 7은 잉크 G1의 겔투과 크로마토그램을 예시하는 그래프이다.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

1 기체

2 트랜지스터

3 양극

4 분리벽

5, 6, 7 정공주입층

8, 9, 10 중합체 발광층

11 버퍼층

12 음극

13 은 전극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

이 출원은 2002년 3월 29일에 출원된 일본 특허출원 제 2002-097913호; 2002년 5월 21일에 출원된 일본 특허출원 제 2002-146561호; 2002년 5월 21일에 출원된 일본 특허출원 제 2002-146562호를 기초로 하여 우선권을 주장하고, 이 모든 출원의 전문은 본원에 인용문헌으로 삽입되었다.

본 발명은 긴 수명 및 발광에서 우수한 유기 EL 디스플레이 장치를 제조할 수 있는 유기 EL(전자발광) 디스플레이 장치의 정공주입층 형성용 잉크 및 이러한 잉크의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 잉크를 이용함에 의해 유기 EL 디스플레이 장치를 제조하는 방법 및 이에 의해 제조된 유기 EL 디스플레이 장치에 관한 것이다.

최근에, 유기 물질로 형성된 다층 필름을 사용하는 전자발광(EL) 소자는 많은 주목을 끌고 있다(예를 들어, 일본 특허 심사전 공보(Kokai) S63-264692; S63-295695; H1-243393; 및 H1-245087). 이 유기 EL 소자는 통상적으로 두 가지 제조 방법, 즉 저분자량에 의해 물질의 진공증착을 이용하는 제조 방법 및 중합체 용액의 코팅을 이용하는 제조 방법에 의해 주로 제조된다. 이들 중에서, 후자의 방법은 대형 디스플레이 면적을 쉽게 형성하는 데 적절하고, 특히, 잉크젯 방법을 이용하여 고해상도 및 대형 화상판을 갖는 완전 칼라 디스플레이를 제조하는데 적절하다는 점에 장점이 있다.

중합체 유기 EL 소자에서, 정공주입층은 보통 인가되는 전압으로 감소시키고, 방출 효율을 강화하고, 그의 가용 수명을 증가시키도록 제공된다. 이 정공주입층은 물중에 분산된 공여체 분자 및 수용체 분자를 포함하는 결합체를 포함하는 잉크를 코팅함에 의해 형성될 수 있다. 그러나, 이 정공주입층은 저분자량 고체 성분을 포함하기 때문에, EL 소자가 장기간 동안 활성화됨에 따라, 이 고체 성분이 저분자량 고체 성분의 확산으로 인해 중합체 발광층에 도달하는 것이 가능해지고, 이에 의해 이 저분자량 고체 성분이 트래핑제 또는 발광억제제(quencher)로서 작용하는 것이 가능해짐으로써, 디스플레이 특성의 열화를 유도할 수 있다는 문제점이 있다.

또한, 이 저분자량 고체 성분을 포함하는 잉크는 응집되기 쉽기 때문에, 디스플레이의 기능장애를 발생시킬 수 있는 잉크젯 방법에 의해 필름을 형성하기 위한 코팅의 재현성의 열화, 생성된 필름의 편평도의 열화 또는 유기 EL의 성질 및 수명의 열화와 같은 다양한 문제가 제기된다.

또한, 정공주입층이 부적절하게 형성되는 경우에는, 정공주입 효율 및 그의 정공운송 성질이 열화될 수 있고, 따라서, 전자와 정공사이의 캐리어 균형을 벗어나고, 따라서, 디스플레이 장치의 수명 및 방출 효율의 열화를 초래한다.

부연하면, 이 유기 EL(전자발광) 소자는 또한 유기 발광 다이오드 소자 또는 유기 발광 다이오드로서 언급된다. 다른 한편, 유기 EL 디스플레이 장치는 또한 유기 발광 다이오드 디스플레이 장치, 유기 발광 디스플레이 또는 유기 발광 장치로서 언급된다. 또한, '전자발광'이라는 용어는 'EL'이라는 약어로서 빈번히 언급된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 한 면에서는,

물, 및 폴리티오펜 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 공여체 분자, 및 폴리스티렌술폰산 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 수용체 분자를 포함하는, 상기 물 중에 분산된 고체 물질을 포함하고, 술페이트 이온은 1ppm으로 한정되고, 110,000 이하의 분자량(이 분자량은 254nm 파장의 UV를 사용해서 측정되는 수성 겔투과 크로마토그래피에서 소듐 폴리스티렌술포네이트로서 전환됨)을 갖는 성분은 상기 고체 물질의 전체 중량을 기초로 하여 35%로 한정되는 유기 전자발광 디스플레이 장치의 정공주입층을 형성용 잉크를 제공한다.

본 발명의 또다른 면에서는

물, 및 폴리티오펜 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 공여체 분자 및 폴리스티렌술폰산 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 수용체 분자를 포함하는 상기 물중에 분산된 고체 물질을 포함하는 분산액을 제조하고;

분산액을 투석 및 초여과 중 하나 이상을 거치도록 하여 상기 잉크중 술페이트 이온의 농도를 1ppm으로 한정하고, 110,000 이하의 분자량(이 분자량은 254 nm의 파장의 UV를 사용해서 측정되는 수성 겔투과 크로마토그래피중에서 소듐 폴리스티렌술포네이트로서 전환됨)을 갖는 성분의 비율 고체 물질의 전체 중량을 기준으로 35 중량%이하로 한정하는 것을 포함하는 본 발명 잉크의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 다른 면에서는

본 발명의 잉크를 잉크젯 방법에 의해 코팅함으로써 정공주입층을 형성하는 것을 포함하는, 단색 또는 상이한 복수의 색을 방출시킬 수 있는 유기 전자발광 소자(각각의 유기 전자발광 소자가 양극, 음극, 양극과 음극사이에 위치하는 중합체 발광층이 구비되고, 하나 이상의 유기 전자발광소자가 정공주입층을 포함함)를 포함하는 2차원 배열의 픽셀이 구비된 유기 전자발광 디스플레이 장치의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 다른 면에서는

단색 또는 상이한 복수의 색을 방출할 수 있는 유기 전자발광 소자(각각의 유기 전자발광 소자가 양극, 음극, 양극과 음극사이에 위치하는 중합체 발광층이 구비되고, 하나 이상의 유기전자발광소자가 정공주입층을 포함함)를 포함하는 2차원 배열의 픽셀을 포함하고,

상기 정공주입층은 폴리티오펜 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 공여체 분자 및 폴리스티렌술폰산 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 수용체 분자를 포함하는 고체 물질을 포함하고; 정공주입층의 술페이트 이온의 농도는 125 ppm 이하로 한정되고; 110,000 이하의 분자량(이 분자량은 254 nm의 파장의 UV를 사용해서 측정되는 수성 겔투과 크로마토그래피에서 소듐 폴리스티렌술포네이트로서 전환됨)을 갖는 성분은 총 고체 물질을 기준으로 35% 이하로 한정되는 유기 전자발광 디스플레이 장치를 제공한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 상세한 설명

하기에서, 본 발명의 다양한 실시태양이 도면을 참고로 하여 상세하게 설명될 것이다.

도 1은 본 발명의 한 실시태양을 따라 유기 EL 디스플레이 장치의 1 개의 픽셀을 예시하는 횡단면도를 나타낸다. 본 발명은 본 실시태양에서 제시되는 유기 EL 디스플레이 장치 및 그의 제조 방법에 의해 결코 제한되는 것이 아님을 이해해야 한다.

도 1에 대해, 절연체로 구성된 분리벽[4]를 절연 물질, 예를 들어, 유리로 구성된 투명 기재[1]의 표면에 형성시켰다. 분리벽[4]에 의해 서로 분리된 셀들은 모두 3개의 발광색(적색, 녹색 및 청색)중의 하나를 나타내는 유기 EL 소자로 각각 구성된다. 즉, 3개의 유기 EL 소자는 각각 투명 전극(예를 들어, 양극)[3], 예를 들어, ITO, 정공주입층 [5], [6] 및 [7] 중의 하나, 중합체 발광층 [8], [9] 및 [10] 중의 하나, 버퍼층[11], 음극(상대 전극)[12], 및 은 전극[13]으로 구성되고, 이들 모두는 기재[1]상에 연속해서 중착되어 있고, 분리벽[4]에 의해 서로 단 리되어 있다. 중합체 발광층[8]에 대해서는 적색 방출물질은 발광 중심의 염료 분자로서 사용되고, 중합체 발광층[9]에 대해서는 녹색 방출 물질이 발광 중심의 염료 분자로서 사용되고, 중합체 발광층[10]에 대해서는 청색 방출물질이 발광 중심의 염료 분자로서 사용된다. 이들 유기 EL 소자는 각각 트랜지스터[2]와 연결되고, 봉합 필름[14]는 이들 유기 EL 소자위에 최상층으로서 중착된다.

하나의 픽셀은 3개의 유기 EL 소자로 형성된 3개의 셀로 구성된다. 임의의 유기 EL 소자의 투명 전극 및 상대 전극 사이에 소정의 전압이 인가될 때, 요망되는 색채가 중합체 발광층 [8], [9] 또는 [10]으로부터 방출될 수 있다. 즉, 투

명한 전극 [3]으로부터 공급되는 정공이 정공주입층 [5], [6] 또는 [7]을 경유하여 중합체 발광층 [8], [9] 또는 [10]으로 공급되는 동안, 음극[12]로부터 공급된 전자는 버퍼층[11]을 경유하여 중합체 발광층 [8], [9] 또는 [10]으로 도달할 수 있다. 그 결과, 정공 및 전자는 중합체 발광층에서 재결합하고, 그로부터 발광이 일어나고, 이에 의해 요망되는 색이 투명한 기재[1]쪽으로부터 관찰될 수 있다. 상기 2차원 배열의 픽셀을 통해, 본 발명의 실시태양의 유기 EL(전자발광) 디스플레이 장치를 제조하는 것이 가능하다.

본 발명의 실시태양에서는, 공여체 분자 및 수용체 분자를 포함하는 결합체가 물중에 분산된 잉크를 유기 전자발광 디스플레이 장치의 정공주입층 형성용 잉크(상기 잉크는 하기에 잉크로서 간략히 언급될 수 있음)로서 사용된다. 공여체 분자는 바람직하게는 폴리티오펜 및(또는) 그의 유도체이고, 수용체 분자는 바람직하게는 폴리스티렌술포산 및(또는) 그의 유도체이다. 더욱 상세히는, 공여체 분자로서 폴리티오펜 또는 폴리(3,4-디알콕시티오펜)이 바람직하다.

특히, 공여체 분자로서 폴리에틸렌 디옥시티오펜(본원에서, PEDOT로 약칭함) 및 수용체 분자로서 폴리스티렌술포산 또는 폴리스티렌 술포네이트(본원에서, 폴리스티렌술포산 및 폴리스티렌술포네이트가 모두 PSS로서 약칭됨)의 조합이 바람직하는데, 이는 상기 조합으로부터 얻어진 잉크가 열적으로 및 화학적으로 안정하고, 균일한 두께를 갖는 필름(정공주입층)을 형성할 수 있고, 광 투과도가 뛰어나다는 사실 때문이다.

상기 공여체 분자 및 수용체 분자를 분산시키기 위한 물은 정제수, 이온교환수 또는 증류수일 수 있다. 또한, 물은 메탄올, 에탄올 및 이소프로필 알콜로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알콜을 포함할 수 있다. 물 중에 알콜을 포함하는 것은 생성되는 혼합물이 상대적으로 낮은 온도에서 열 처리될 수 있고 잉크중의 물의 함량이 감소될 수 있다는 점에서 바람직하다. 그러나, 알콜의 함량이 상한은 바람직하게는 전체 용매를 기준으로 50 중량% 이하로 한정된다. 알콜의 함량이 50 중량%를 초과하는 경우에는, PEDOT·PSS 잉크의 분산이 열등해질 수 있기 때문이다.

유기 EL 소자의 정공주입층 형성용 잉크 중에 다가 이온, 예를 들어, 술페이트 이온 또는 저분자량 중합체의 포함은 잉크의 용집을 유발할 수 있다고 생각된다. 잉크 중에 상기 저분자량 성분을 포함하는 것은 유기 EL 소자의 내부에서 그들의 이동이 발생하기 더욱 쉽고, 따라서, 저분자량 성분이 전하 트랩 또는 발광억제체로서 작용하는 것이 가능해져서, 디스플레이 장치의 수명을 단축시키는 원인이 될 수 있다.

따라서, 본 발명의 실시태양에서는 술페이트 이온의 농도가 1ppm 이하인 잉크를 사용한다. 술페이트 이온의 농도는 이온 크로마토그래피에 의해 측정될 수 있다.

또한, 본 발명의 실시태양에서는 110,000 이하의 분자량(이는 254 nm 파장의 UV를 이용하여 얻어지는 수성 젤투과 크로마토그래피에서 소듐 폴리스티렌술포네이트로서 전환되었을 때의 분자량임)를 갖는 성분이 결합체의 총중량을 기준으로 35% 이하 포함된 잉크를 사용한다. 달리 말하면, 사용되는 잉크는 젤투과 크로마토그래피에서 16분 이상의 용리시간이 요구되는 성분은 전체 중합체 성분을 기준으로 35% 이하를 포함한다. 즉, 110,000의 분자량(이는 소듐 폴리스티렌술포네이트로서 전환되었을 때의 분자량임)은 16분의 용리 시간을 갖는다. 부연하면, 젤투과 크로마토그래피에 의하면, 성분의 분자량이 커질수록, 용리 시간이 짧아지고, 즉 성분이 분자량이 작아질수록, 용리 시간이 길어진다. 젤투과 크로마토그래피의 측정 조건은 하기와 같고, 하기 조건하에서 하기 값이 얻어진다.

측정 조건:

수성 젤투과 크로마토그래피 컬럼:

용리제: 물 + 메탄올(10 부피%) + Na₂SO₄ 의 0.1 몰;

현상 유속: 1 ml/분;

컬럼 온도: 40 °C;

검출기: UV(254nm).

TSK 젤(상표) α-M; 기준 물질: 비닐 중합체; 입경: 13μm)x2

컬럼: 7.8mm(내부 직경) x 30cm(기장)

보장 이론적 플레이트 번호: 7000TP/30 cm; 및

보호컬럼 TSK α, 6mm(내부 직경) x 4 cm(기장)(이는 크로마토그래피 컬럼에 부착되어 있음).

본 발명의 실시태양에서는 젤투과 크로마토그래피에서 16분 이상의 용리 시간을 요구하는 성분이 전체 결합체를 기준으로 30% 이하, 가장 바람직하게는 25% 이하 포함되는 잉크를 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 그러나, 상기 성분들의 함량이 15 중량% 미만인 경우에는, 잉크의 코팅 성질이 저하된다.

본 발명자들은 상기 조건을 만족시키는 잉크는 투석 또는 초여과의 정제방법을 통해 거의 응집되지 않는다는 것과 이러한 잉크를 사용함에 의해 제조되는 유기 EL 소자는 그에 의해 가용 수명이 개선될 수 있다는 것을 발견하였다.

본 발명의 한 실시태양의 유기 EL 디스플레이 장치의 정공주입층 형성용 잉크의 제조 방법은 물중에 폴리티오펜 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 공여체 분자 및 폴리스티렌술폰산 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 수용체 분자를 포함하는 결합체를 분산시키고; 생성된 분산액을 투석 및 초여과 중 하나 이상을 거치도록 하여 잉크중 술페이트 이온의 농도를 1 ppm으로 한정하고, 110,000 이하의 분자량(이 분자량은 254 nm 파장의 UV를 사용해서 측정된 수성 겔 투과 크로마토그래피에서 소듐 폴리스티렌술폰에이트로서 전환됨)를 갖는 성분의 비율 상기 결합체의 전체 중량을 기준으로 하여 35 중량%이하로 한정되도록 하는 것을 포함한다.

셀룰로오스로 주로 구성되고, 8,000 내지 25,000의 범위의 분자량을 특징으로 하는 투과막을 이용하여 투석으로 수행하는 것이 바람직하다. 투석 및 초여과는 모두 함께 사용될 수 있다.

잉크가 5.3eV 보다 큰 이온화 포텐셜을 나타내는 경우에는, 5.3 eV 보다 큰 이온화 포텐셜을 갖는 정공주입층을 제조하는 것이 가능하다. 그러한 경우에는, 발광 효율이 우수한 유기 EL 디스플레이 장치를 얻을 수 있다.

정공주입층의 이온화 포텐셜을 5.3 이상으로 증가시킴에 의해 높은 발광 효율의 유기 EL 디스플레이 장치를 얻는 것이 가능해지는 원인은 하기와 같이 설명된다.

유기 EL 디스플레이 장치에서, 발광층에서 발생된 빛은 적어도 하나의 양극편 또는 음극편으로부터 발생하는 것이 요구되기 때문에, 적어도 하나의 양극 및 음극은 투명 전극으로 구성될 것이 요구된다. 이 투명 전극에 광범위하게 사용되는 ITO(산화 인듐-주석)는 일함수가 상대적으로 높고(즉 5.0), 따라서, 음극편(정공주입편)에서 빈번히 사용된다. 이 경우, 정공주입층은 ITO로 제조된 투명전극 및 중합체 발광층 사이에 위치한다.

본 발명자들은 ITO의 일함수, 정공주입층의 이온화 포텐셜 및 중합체 발광층의 이온화 포텐셜의 세가지 인자간의 관계에 따라 정공을 주입방법이 변경될 수 있다는 것을 발견하였다. 즉, 정공주입층의 이온화 포텐셜 및 ITO의 일함수 사이의 차가 0.3eV 이하인 경우에는, 많은 양의 정공이 ITO로부터 정공주입층으로 주입된다. 폴리티오펜 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 공여체 분자 및 폴리스티렌술폰산 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 수용체 분자를 포함하는 결합체가 이 정공주입층을 위한 물질로서 사용될 때, 이 물질의 정공 이동성은 상대적으로 낮고, 정공이 정공주입층 내에서 순조롭게 이동하는 것을 막을 수 있다. 따라서, 정공이 정공주입층내에 남아있도록 하고, 따라서, 발광 효율의 열화 및 또한 정공주입층의 열화로 인해 디스플레이의 가용 수명의 단축을 초래할 수 있다.

상기 문제를 방지하기 위해, 정공주입층의 이온화 포텐셜 및 ITO의 일함수 간의 차이는 0.3eV를 초과하는 것이 요구된다. ITO의 일함수가 5.0eV이므로, 높은 발광 효율을 나타낼 수 있는 중합체 유기 EL 디스플레이 장치는 정공주입층의 이온화 포텐셜을 5.3 eV 이상으로 증가시킴에 의해 얻을 수 있다.

그러나, 정공주입층의 이온화 포텐셜은 중합체 발광층의 이온화 포텐셜보다 더 작을 것이 요구된다. 이에 대한 원인은 하기와 같이 설명된다. 정공주입층의 이온화 포텐셜과 상기 ITO의 일함수간의 차이는 정공이 ITO에서 정공주입층으로 이동하는 경우의 장벽높이를 나타내고, 이 차이가 작을 수록 이 장벽높이는 작아진다. 정공주입층의 이온화 포텐셜이 중합체 발광층의 이온화 포텐셜과 같거나 더 큰 경우에는, 정공 주입에 대한 장벽이 ITO/정공주입층/중합체발광층보다는 ITO/중합체발광층으로 구성되는 2층 구조를 채택함에 의해 최소화될 수 있다. 따라서, 이온화 포텐셜이 상기한 관계에 있는 한 정공주입층은 정공의 주입을 촉진하는 역할을 수행하는 것이 가능하다.

바람직하게는, 정공주입층의 이온화 포텐셜 $I_p(H)$ 의 값은 중합체 발광층 $I_p(E)$ 의 이온화 포텐셜을 이용함에 의해 하기 식 (1)에 의해 표현되는 범위로 제한되어야 한다.

$$5.3 < I_p(H) < I_p(E) \quad (\text{식 } 1)$$

부연하면, 중합체 발광층의 이온화 포텐셜은 보통 5.5 eV 내지 6.0 eV의 범위이다. 상기 식 (1)에 따르면, 잉크가 이온화 포텐셜 6.0 eV를 갖는 중합체 발광층에 적용가능하려면, 잉크의 이온화 포텐셜은 바람직하게는 5.3 eV 초과 및 6.0 eV 미만이어야 한다.

이온화 포텐셜은 자외선 광전자 분광법(USP), 순환전압전류법, 전자흡수 분광법, 대기 광전자 분광법(개방-계수 광전자 스펙트럼)등에 의해 측정될 수 있다. 특히, 대기 광전자 스펙트럼은 표본을 측정하기 쉽고, 또한 측정을 수행하기

업다는 점과, 측정동안의 차지-업(charge-up)에 의해 거의 영향을 받지 않는다는 점 및 측정을 정확하게 수행할 수 있다는 점에서 유리하다.

대기 광전자 분광법을 위한 장치에 대해, 예를 들어 AC-2(리켄(Riken) 케이키(Keiki) Co., Ltd. 제공)를 사용하는 것이 가능하다. 예를 들어, 표본에 조사된 자외선의 에너지는 대 0.1 eV 마다 4.2 에서 6.2 eV로 변화되고, 표본으로부터 방출된 전자 수가 측정된다. 전자를 광전 효과로 인해 표본으로부터 방출하도록 하는데 필요한 에너지는 표본의 이온화 포텐셜인 것으로 생각된다. 도 2는 이온화 포텐셜을 측정하는 방법을 예시한다. 도 2에서 나타난 바와 같이, 횡축에 나타나는 자외선의 방사 에너지(파장)에 대해 광전자의 표준화 수율의 0.4승을 증가시키면서 얻은 값을 종축에 플롯팅했다. 이어서, 기준선 및 대략적으로 선형화된 직선 간의 간격을 측정함에 의해서 이온화 포텐셜이 정확히 측정될 수 있다. 본 명세서에 제시된 이온화 포텐셜 값은 이 측정방법을 기초로하여 측정된다.

부연하면, 잉크의 이온화 포텐셜을 대기 광전자 분광법에 의해 측정하는 경우, 잉크를 필름으로 변형시킨 후 측정을 수행한다. 특히, 정공주입층용 잉크를 예를 들어 스펀코팅에 의해 그위에 증착된 ITO 필름을 갖는 유리 기재의 표면에 코팅하고, 이어서, 그로부터 용매(물)가 증발되도록 열판상에서 가열시킨다. 기재에 대해, 상기 필름부착 유기 기재 외에 실리콘 기재를 사용할 수 있다. 이 경우, 가열은 예를 들어 오븐을 사용하여 공기 대기 또는 질소기체 대기 중에서 수행될 수 있다. 가열온도는 100 내지 200℃로 한정되는 것이 바람직하다. 본 명세서에 제시되는 이온화 포텐셜의 값은 그로부터 용매(물)가 증발하도록 공기 대기중에서 120℃로 가열된 열판위에서 1분 동안 가열된 표본을 기초로 하여 측정될 수 있다. 이온화 포텐셜을 측정하는 표본의 정공주입층의 필름 두께는 15 내지 150 nm의 범위이다. 바람직하다. 이 필름 두께가 15 nm보다 작으면, 정공주입층은 하부 기재에 의해 바람직하지 않은 영향을 받을 수 있다.

5.3 eV 을 넘는 이온화 포텐셜을 나타내는 잉크를 제조하기 위해서, 폴리티오펜 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 공여체 분자 및 폴리스티렌술폰산 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 수용체 분자를 포함하는 결합체의 수성 분산을 포함하는 잉크를 특정 종류의 투과막을 사용해서 투석하는 것이 바람직하다.

더 상세히는, 우선, 잉크를 투과필름의 원통형 보디로 붓고, 이어서, 원통형 보디의 양 끝을 폐쇄한다. 생성되는 원통형 보디를 다량의 이온교환수로 가득 채운 베셀에 넣고, 분획 분자량보다 그 이하의 분자량을 갖는 미반응 올리고머 뿐만 아니라 분획 분자량 이하의 화학식량을 갖는 불순물이온이 잉크로부터 제거되도록 수일 내지는 수십일의 기간 동안 정지시켰다. 잉크에 포함된 불순물 이온 및 미반응 올리고머와 같은 불순물이 다양한 불순물 수준을 나타내기 때문에, 이온화 포텐셜의 값의 감소를 유발한다. 따라서, 잉크로부터 이들 불순물이 투석에 의해 제거될 수 있다면, 5.3 eV을 넘는 이온화 포텐셜을 갖는 잉크를 얻는 것이 가능하다.

투석에서 사용되는 투과막에 관해, 재생 셀룰로오스(셀로판)을 주로 포함하고 8,000 내지 25,000의 분획 분자량을 갖는 투과막(예를 들어, 스펙트라/포(Spectra/Por)(등록상표) 4; 스펙트럼(SPECTRUM)(등록상표) 라보라토리스 잉크)을 이용하는 것이 바람직하다. 분획 분자량이 8,000보다 작으면, 미반응 올리고머를 충분히 제거하는 것이 어려워진다. 다른 한편, 분획 분자량이 25,000보다 크면, 잉크의 중합체 성분이 투과막을 통해 흘러나올 수 있다. 특히, 투과막이 12,000 내지 14,000의 분획분자량을 갖는다면, 수일이 걸리는 투석에 의해 바람직한 값의 이온화 포텐셜을 얻는 것이 가능하고, 이것은 대량생산을 강화하는 관점에서 바람직하다.

재생 셀룰로오스는 약 1 내지 2.5의 pH를 갖는 산을 견딜 수 있고, 따라서 화학적으로 안정하기 때문에, 불순물이 투과막으로부터 용리될 가능성은 거의 없다. 따라서, 잉크의 이온화 포텐셜을 바람직한 범위내에서 조절할 수 있다. 또한, 재생 셀룰로오스로 형성된 투과막은 기계적 강도가 충분히 높다. 부연하면, 콜로디온(collodion)지 및 황산(parchment)지는 본 발명의 실시태양의 투과막용 물 질로서 사용되기에 적절치 않다. 즉, 잉크가 이들 물질 중의 하나로 제조된 투과막을 사용해서 투석을 한다면, 투과막에서 불순물은 용리되어 불순물 수준을 증가시킬 수 있고, 이에 의해 잉크의 이온화 포텐셜을 바람직한 범위로 한정되도록 조절하는 것이 어려워진다.

투과막의 형태에 관해, 실시가능성의 관점에서 직경이 15mm 내지 약 50mm의 범위로 한정된 원통형 형태를 사용하는 것이 바람직하다. 이 직경이 15mm보다 작으면, 투석처리되는 원통형 보디의 단위 길이당 잉크의 양이 불충분하고, 따라서, 생산성이 열화된다. 다른 한편, 이 직경이 50mm를 초과하면, 잉크의 양에 비해 투과막의 표면적이 너무 작아서, 이에 의해 충분히 높은 투석 효과를 얻는 것이 어려워진다.

투석 후, 5.3 eV보다 큰 이온화 포텐셜을 갖는 잉크가 정공주입층을 형성하는 임의의 바람직한 방법에 의해 양극의 표면에 코팅될 수 있다. 이 경우, 잉크의 코팅은 다양한 방법, 예를 들어, 잉크의 코팅이 잉크젯 프린터에서와 동일한 방식으로 수행되는 잉크젯 방법; 기재를 잉크가 채워진 베셀 중에 디핑하고, 이어서, 베셀로부터 꺼내고, 이어서 기재에 부착된 과잉의 잉크를 제거하는 디핑 방법; 및 스피너를 사용하여 잉크를 기재의 표면에 코팅시키는 스펀코팅 방법에 의해 수행될 수 있다. 이들 방식으로 코팅된 후, 잉크는 열판 또는 오븐에 의해 가열하여 코팅층으로부터 용매(물)를 증발시켜 필름을 얻는다.

다색 디스플레이를 나타내는 유기 EL 디스플레이 장치의 경우, 디스플레이 색채, 예를 들어, 적색, 녹색 및 청색으로 차별화되는 3 가지 픽셀은 각각 서로 다른 물질로 형성된 중합체 발광층에 의해 구성된다. 중합체 발광층의 이온화 포텐셜은 그 안에 사용된 물질에 따라 달라지기 때문에, 정공주입층의 이온화 포텐셜의 최적치는 픽셀(적색, 녹색 또는 청색 픽셀)에 따라 달라지도록 한다. 이러한 경우, 정공주입층 형성용 잉크의 코팅이 잉크젯 방법을 이용하여 수행되는 경우, 최적 이온화 포텐셜을 나타내는 정공주입층이 이들 상이한 픽셀 각각으로 쉽게 형성될 수 있다.

잉크의 코팅 성질 및 점도를 최적화시키기 위해, 바람직하게는 수용체 분자와 동일한 성분으로 형성되고 평균 분자량이 50,000 내지 100,000,000인 중합체를 분산액에 1 부피% 내지 50 부피%의 농도로 혼입시킨다. 이 중합체는 투석 또는 초여과 이전 또는 이후에 분산액에 첨가시킬 수 있다.

분산액의 투석에서, 8,000 내지 25,000의 분획 분자량을 갖는 투과막을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 다량의 이온교환수 및 15961-022(Invitrogen Life Technologies Co., Ltd.)로 제조된 투과막을 사용한 투석 작업을 장기간(약 2주) 수행함에 의해 투과막을 통과할 수 없는 성분의 양을 측정하는 것이 가능하다. 8,000 내지 25,000의 분획 분자량의 투과막을 통과할 수 있는 작은 고체 물질, 특히 초미세 결합체는 응집을 일으키는 원인 중의 하나이다. 즉, 이들 작은 고체 물질은 안정성이 열등하기 때문에, 이들은 함께 응집하기 쉽다. 이 경우, 이들 작은 고체물질은 큰 결합체들로 서로 합쳐되어 점착성물질로서 작용하는 것으로 생각된다. 또한, 이 경우 무기이온성분이 존재하면, 잉크의 응집은 촉진될 수 있다.

작은 고체 물질 및 무기 이온 성분을 투석에 의해 제거함에 의해서, 거의 응집되지 않는 잉크를 얻는 것이 가능하다.

분산액중에 작은 고체 물질 및 무기 이온 성분이 초여과의 공정에 의해 제거될 수 있다. 투석 및 초여과의 과정은 함께 사용될 수 있고, 또한, 다른 정제 공정(예를 들어, 이온 교환 또는 원심 분리)이 투석 및 초여과와 결합될 수 있다.

수용체 분자와 같은 성분으로 형성되고, 평균 분자량이 50,000 내지 1,000,000인 중합체는 투석 또는 초여과를 거친 분산액에 혼입될 수 있다. 수용체 분자가 계면활성제로서 작용할 수 있기 때문에, 분산액의 점도는 강화될 수 있다. 따라서, 적절한 양의 수용체 분자를 첨가시킴에 의해 분산액의 표면장력을 감소시키고, 따라서, 분산액의 코팅 성질을 개선시키는 것이 가능하다.

분산액에 혼입된 중합체의 평균 분자량이 50,000 미만인 경우, 중합체의 유리 전이 온도가 감소되서, 따라서, 디스플레이 장치의 작동 동안 줄(Joule) 열이 발생하는 경우, 중합체가 그의 유리 전이 온도 이상으로 가열될 수 있다. 다른 한편, 디스플레이 장치가 작동되지 않을 때, 중합체는 냉각되어 부분적으로 결정화되고, 따라서, 중합체를 분해시킨다. 중합체의 평균 분자량이 증가함에 따라 분산액의 점도를 강화하는 효과가 증가될 수 있다. 그러나, 중합체의 평균 분자량이 1,000,000을 초과하는 경우, 물에 대한 그의 분산 안정성은 열화될 수 있고, 따라서, 이는 정공주입층의 표면 편평도의 열화를 야기할 수 있다.

50,000 내지 1,000,000의 평균분자량을 갖는 중합체는 사전에 상기와 동일한 방식으로 투석 및 초여과 중의 하나 이상을 거치는 것이 바람직하다.

또한, 중합체의 혼합비가 1 중량% 미만이면, 표면 장력을 충분히 감소시키는 결과를 실현하는 것이 불가능하다. 중합체의 혼합비가 증가됨에 따라, 생성물의 점도는 증가되고, 따라서, 잉크는 잉크젯 방법을 적용하기에 적절한 점도를 갖는 것이 가능하다. 그러나, 중합체의 혼합비가 지나치게 높게 되는 경우, 그의 포탈 성질이 강화되고, 이에 의해 잉크의 안정한 코팅을 얻는 것이 불가능해진다. 따라서, 중합체 함량의 상한은 50 중량%이하로 설정된다. 중합체를 혼입한 잉크는 바람직하게는 그의 표면 장력이 20 내지 65 dyn/cm이고, 그의 점성이 7 내지 20 mPa.s로 한정된다.

상기한 바와 같이, 수용체 중합체를 공여체 분자 및 수용체 분자를 포함하는 결합체의 분산의 투석 및 초여과 중 하나 이상을 거친 분산액에 첨가시킴에 의해 잉크의 표면 장력 및 점도의 미조정을 수행하는 것이 가능하다. 그 결과, 잉크가 바람직한 코팅 성질을 갖도록 하는 것이 가능하다. 정공주입층에 본래 포함된 수용체 분자와 동일한 성분을 갖는 중합체를 단순히 첨가하는 것이기 때문에, 이 중합체의 첨가에 의해 EL 디스플레이 장치의 정공주입 성질 또는 수명에 결코 나쁜 영향을 끼치지 않는다.

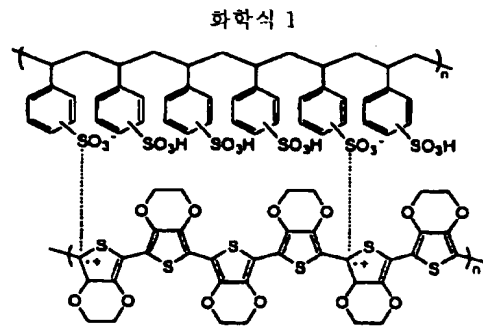
중합체의 혼입에 의해 얻어질 수 있는 정공주입층용 잉크는 이어서 추가의 투석 및 초여과 중 하나 이상을 거칠 수 있다. 이 경우, 미세 결합체 및 저분자량 공여체 분자 또는 저분자량 수용체 분자를 제거할 수 있을 때, 혼합 용액의 분산 안정성 또는 생성된 정공주입층의 표면 편평도가 추가 개선될 수 있다.

이온 불순물을 이온 교환 방법에 의해 다소 제거될 수 있고, 미세 결합체는 원심분리의 공정에 의해서 다소 제거될 수 있다. 그러나, 작동가능성 및 대량 생산의 관점에서, 투석 또는 초여과의 사용이 더욱 바람직하다. 이러한 경우에 또한 셀룰로오스로 주로 구성되고, 8,000 내지 25,000의 분획 분자량을 갖는 투과막을 사용해서 투석을 수행하는 것이 바람직하다. 이들 투석 및 초여과는 함께 사용될 수 있다.

본 발명의 실시태양에 나타나는 방법에 의해 제조된 잉크는 중합체 및 공여체 분자 및 수용체 분자를 포함하는 결합체를 포함하는 고체 물질의 중량비는 잉크 중에서 0.4 중량% 내지 2.8 중량%로 한정되도록 제제화되는 것이 바람직하다. 이에 대한 원인은 도 3을 참고로 하여 하기에서 설명될 것이다.

도 3은 유기 EL 디스플레이 장치의 정공주입층 형성용 잉크의 고체 물질의 중량 및 잉크의 광산란세기 사이의 관계를 예시한 그래프이다.

이 경우 사용된 잉크는 하기 화학식 (1)에 의해 나타낸 PEDOT·PSS 화합물의 용액으로 형성된다(원액: 2.8 중량%). 이 잉크를 먼저 투석하고, 이어서, 투석후 고체 물질의 중량(중량%) 및 입도 분포 분석제를 사용하여 측정된 광산란세기 간의 상관관계가 연구되었다. 또한, 상기 언급된 것과 성분은 동일하지만, 아직 투석되지 않은 원액을 순수물 이용하여 이미 투석된 원액과 동일한 농도로 희석시킨다. 고체 물질의 중량비는 소정의 양의 잉크를 취하고, 이어서, 잉크를 건조시키고, 건조된 물질의 중량을 측정하여 중량비를 결정하는 방법에 의해 측정된다.



PEDOT·PSS

높은 정도의 광산란세기를 나타내는 잉크의 경우, 중합체 성분은 물에서 응집되고, 이 응집은 잉크가 얇은 필름으로 형성될 때 필름의 편평도에 나쁜 영향을 미치고, 이에 의해 디스플레이 장치의 성질에 악영향을 미치는 것으로 확인된다.

도 3에서, 커브 'a'는 투석 후 잉크로부터 얻은 결과를 나타내고, 커브 'b'는 희석된 원액으로 형성된 잉크로부터 얻은 결과를 나타낸다. 또한, 선 'c'는 필름형성 성질 및 잉크의 가용수명이 바람직하게 보장될 수 있는 광산란세기의 제한값을 나타낸다. 커브 'a'에 의해 나타난 바와 같이, 투석 후 잉크의 광산란세기는 고체 물질의 농도가 감소됨에 따라 원액(2.8 중량%)의 광산란세기에서부터 완만한 감소를 야기하였다. 다른 한편, 커브 'b'에 나타난 바와 같이, 원액을 순수물 이용하여 희석시킴을 통해 형성된 잉크의 경우, 고체 물질의 농도가 감소됨에 따라 잉크의 광분산도는 급격히 증가되었다. 고체 물질의 농도가 더 감소되는 경우, 잉크의 광산란세기는 완만하게 감소되었다. 그러나, 고체 물질의 농도가 2.8 중량% 미만 및 0.4 중량% 초과 범위에서 유지되는 때는 잉크의 광산란세기가 투석된 잉크(커브 'a')의 광산란세기보다 더 높았다.

고체 물질의 중량비가 0.4 중량% 미만인 경우에는 잉크의 점도가 너무 낮아서 잉크젯 방법에 의해 잉크를 원활하게 배출하기 어렵고, 제조되는 필름에서 결합 부위가 발생할 수 있다.

잉크를 사용하여 형성된 필름의 물리적 성질 및 표면 편평도 및 광산란세기의 기준값은 양쪽의 중간값으로 정해지고, 따라서, 순수물 희석된 잉크가 기준값과 비교하여 보다 큰 광산란세기를 나타낸다.

본 발명의 실시태양에 제시된 방법에 따라 제조된 정공주입층에 사용되는 잉크는 그 입경이 작을수록 분산성이 우수하다는 특징이 있다. 따라서, 이러한 잉크를 사용하여 형성된 정공주입층은 필름의 품질 및 물리적 성질의 균일성에 있어서 우수하다. 본 발명자들은 정공주입층에 사용되는 잉크의 입도 분포와 유기 EL 소자의 수명을 비교한 결과 다음과 같은 사실을 밝혀내었다. 즉, 잉크 입자가 입도 분포의 피크값(peak value)이 0.15 μm 이하이고, 입경이 0.5 μm 를 초과하는 분자의 부피비가 전체 분자를 기준으로 5% 이하인 조건을 만족시키는 한, 유기 EL 소자의 긴 수명을 보장하는 것이 가능하다. 잉크 입도가 증가하여 상기한 입도 분포 범위를 초과하면, 그 잉크로 형성된 정공주입층의 표면이 거칠어지고, 이에 따라, 우수한 발광을 얻는 것이 불가능하게 되고, 정공주입층으로서의 성능 저하에 기인해 열

등한 발광과 같은 다양한 문제점들이 야기된다. 잉크가 입도 분포의 피크값이 0.1 μm 이하이고, 입도 분포가 전부 0.3 μm 이내인 조건을 만족시키는 것이 더 바람직하다. 잉크가 입도 분포의 피크값이 0.01 μm 이하이고, 입도 분포가 전부 0.1 μm 이내인 조건을 이상적으로 만족시키는 것이 가장 바람직하다.

부연하면, 상기 피크값은 중합체 물질의 입경과 중합체 분산액 중의 부피비 간의 관계에서 도 4에 나타난 바와 같이 입경을 의미한다. 피크값, 또는 수학적으로 소위 극대값(maximum point)이 2 이상인 경우, 부피비가 가장 큰 지점을 피크 또는 극대값으로 정의한다.

또한, 본 발명의 실시태양에 따른 방법에 의해 제조된 잉크 중에서 12000의 분획분자량을 갖는 투과막을 통과할 수 없는 성분의 함량이 50% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 그러나, 분획분자량 12,000의 투과성막을 통과할 수 있는 성분중에서 수용체 분자는 유기 EL 중합체(polymer)와 상호작용하여 정공주입 장벽을 낮추는데, 보다 낮은 분자량으로 이루어진 성분일수록 이러한 상호작용이 강해진다. 따라서, 분획분자량 12,000의 투과막을 통과할 수 없는 성분의 함량이 95% 이하인 것이 바람직하다.

상기 설명한 바와 같이, 50,000 내지 1,000,000 범위의 평균 분자량을 갖는 수용체 분자를 소정량 포함시킴으로써, 잉크젯 방법으로 코팅하는데 최적인 적절한 정도의 점도 및 표면장력을 잉크에 부여하는 것이 가능하다. 이와 같은 잉크를 사용하여 잉크젯 방법에 의해 잉크를 정밀하게 코팅하고, 우수한 특성을 나타내는 정공주입층을 제조하는 것이 가능하다.

즉, 본 발명의 실시 태양에 따른 유기 EL 디스플레이 장치의 제조에 있어서, 정공주입층은 잉크젯 방법을 사용하여 상기 잉크를 코팅하여 형성된다. 스핀 코팅법과는 반대로, 이러한 잉크젯 코팅 방법은 잉크의 점도에 매우 민감하다. 만일 잉크 내에 응집물이 생성되면 잉크의 점도가 변화되고, 코팅된 필름의 재현성이 저하되며, 더욱이, 노즐이 막히는 등 코팅 장치의 고장을 일으킬 수도 있다. 따라서, 거의 응집이 생기지 않고 장기간 안정한 잉크를 사용하여 잉크젯 방법으로 코팅하는 것이 매우 유리하다.

본 발명의 실시 태양에 따른 유기전자발광 디스플레이 장치의 정공주입층이 안정하고 응집을 거의 형성하지 않은 잉크를 사용하여 형성되기 때문에 픽셀의 불균일성 및 결함 발생을 최소화 할 수 있다. 또한, 저분자량 성분의 이동을 최소화할 수 있기 때문에, 디스플레이 장치의 수명이 증가될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시 태양에 따른 유기 EL 디스플레이 장치는 대각선으로 10인치 이상의 대형 디스플레이 면을 제작하는데 특히 적합하다.

본 발명의 태양에서, 정공주입층의 두께는 2nm 내지 100nm인 것이 바람직하고, 10nm 내지 50nm인 것이 더욱 바람직하다. 정공주입층의 두께가 2nm 미만이면, 균일한 필름을 얻는 것이 불가능하게 된다. 한편, 정공주입층의 두께가 100nm 보다 크면, 가시광선이 그 안에서 흡수되고, 동시에, 구동 전압이 어느 정도 높아지게 된다.

본 발명의 실시 태양에서, 중합체 발광층의 두께는 10nm 내지 200nm 범위 내인 것이 바람직하다. 중합체 발광층의 두께가 200nm를 초과하면, 구동전압이 높아져야하고, 더욱이, 주입된 전자 또는 정공이 불활성화됨으로써 전자-정공의 재결합 가능성이 낮아지고, 따라서, 중합체 발광층의 발광효율이 저하될 수 있다. 한편, 정공주입층의 두께가 10nm 미만이면, 균일한 필름을 얻기 어렵고 픽셀의 위치에 따라 발광특성이 불균일해질 수 있다.

본 발명의 실시 태양에서 양극 및 음극에 전도성 물질이 사용되지만, 발광면에 배치된 전극은 ITO와 같은 투명한 물질을 사용하여 형성될 것이다. 유기 EL 소자가 형성된 기재와 관련하여 어떤 특정한 제한도 없으나, 특히 기재면이 발광면으로 사용되는 경우, 유리와 같은 투명기재가 사용될 것이다.

다음으로, 구체적인 실시예를 참고하여 본 실시 태양을 보다 상세하게 설명할 것이다.

실시예

실시예 (I-1)

도 5에 나타난 바와 같이, 단색성 유기 EL 소자를 사용하여 픽셀(각 픽셀의 크기는 100 μm 제곱(square))을 각각 형성시켜 2.5 인치 제곱 크기의 유기 EL 디스플레이 소자를 제조하였으며, 상세한 사항은 하기에 설명하는 바와 같다.

먼저, 정공주입층 형성용 잉크에 대하여 하기의 예비 실험을 수행하였다. 정공주입층 형성용 잉크로는 상기 화학식 (1)의 PEDOT· PSS 화합물[BAYTRON(등록상표) P VP CH8000; Bayer Co., Ltd]을 포함하는 원료물질이 사용되었다.

잉크에 사용되는 이러한 원료 물질을 표 1에 예시된 방법에 따라 처리하여 다양한 잉크(A1-F1)를 제조하였다. 이러한 잉크는, 고체 성분 중에서, 분획분자량 12,000의 투과막을 통과할 수 없는 성분을 50% 이상으로 포함하였다. 도 6

은 잉크 A1의 젤 투과 크로마토그램을 나타낸다.

비교를 위하여, 잉크에 사용되는 상기 원료 물질을 하기 표 1에 예시된 방법에 따라 처리하여 다양한 잉크(G1-J1)를 제조하였다. 도 7은 잉크 G1의 젤 투과 크로마토그램을 나타낸다. 부연하면, 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 처리를 거친 후에 이들 잉크를 물로 희석하여 이들 모두의 농도를 0.8 중량%로 조절하여 잉크 A1 내지 J1을 제조하였다.

상기 기술한 바와 같이 제조된 잉크의 저장 안정성을 검사하기 위하여, 50℃의 온도에서 1 주일간 정치시킨 후, 보다 큰 크기의 응집체가 형성되었는지를 광산란을 통하여 검사하였다. 결과적으로, 잉크 A1-F1의 경우에는 보다 큰 크기의 응집체의 생성이 관찰되지 않았고, 따라서 이들 잉크의 우수한 안정성이 확인되었다. 한편, 잉크 G1 및 H1에서 보다 큰 크기의 응집체의 생성이 관찰되었고 따라서 이들 잉크의 열등한 안정성이 확인되었다.

[표 1]

잉크	처리방법	술피이트 이온 농도(ppm)	성분 비율 · (%)
A1	분획분자량 12000의 투과막을 사용하여 7일 동안 투석하였다.	0.4	24
B1	분획분자량 12000의 투과막을 사용하여 5일 동안 투석하였다.	0.4	26
C1	분획분자량 12000의 초여과막을 사용하여 초여과한 후 희석하였다.	1.0	32
D1	분획분자량 12000의 투과막을 사용하여 30일 동안 투석하였다.	0.3	14
E1	분획분자량 20000의 투과막을 사용하여 5일 동안 투석하였다.	0.3	17
F1	분획분자량 5000의 투과막을 사용하여 2 주일 동안 투석하였다.	0.3	35
G1	원액을 희석시켜 초기 부피의 3배가 되는 용액을 얻었다.	10	36
H1	G1에 사용된 것과 로트(lot)가 다른 원액을 희석시켜 초기 부피의 3배가 되는 용액을 얻었다.	8	30
I1	G1 잉크를 분획분자량 12000의 투과막을 사용하여 반나절 동안 투석한 후 희석하였다.	2	32
J1	G1 및 H1에 사용된 것과 로트가 다른 원액을 희석시켜 초기 부피의 3배가 되는 용액을 얻은 후, 분획분자량 5000의 투과막을 사용하여 하루 동안 투석하였다	0.8	38

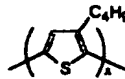
· 요구되는 용출 시간이 16분 이상인 성분의 비율

상기 잉크를 각각 사용하여 하기 설명하는 바와 같이 디스플레이 장치를 각각 제조하였다. 부연하면, 잉크(A1-J1)에 포함된 물은 필름을 형성하는 과정에서 거의 완전하게 제거(증발)되었다. 결과적으로, (정공주입층으로서의) 필름의 술피이트 이온 농도는 표 1에 나타낸 잉크의 술피이트 이온 농도를 0.8 중량%(잉크의 농도)로 나누어 얻은 값으로 나타낼 수 있다. 즉, 잉크 C1의 술피이트 이온 농도가 1.0ppm이므로, 필름의 술피이트 이온 농도는 125ppm이 될 것이다.

유리 기재[1]의 표면 상에 양극[3]으로 사용되는 투명 전도성 물질로서 ITO(산화 인듐-주석)를 증착하여 50nm의 두께를 갖는 필름을 얻었다. 또한, 포토레지스트 공정에 의하여 격자형상의 장벽[4]을 형성시켰다. 이어서, 잉크(A1-J1) 중 어느 한 잉크를 사용하여 잉크젯 방법에 의해 약 20nm의 필름 두께를 갖는 정공주입층[5]이 형성되었다.

중합체 발광층[8] 형성용 물질로서 하기 화학식 (2)의 적색 발광 폴리[3-알킬티오펜]:PAT을 사용하여 잉크젯 방법으로 중합체 발광층[8]을 형성시켰다.

화학식 2



PAT

버퍼층[11]로서 약 3nm 두께의 LiF 필름을 스퍼터링으로 형성시켰다. 이어서, 음극[12]로서 100nm 두께의 Ca(칼슘) 필름을 상기 버퍼층[11] 상에 증착시켰다. 또한, 약 300nm 두께의 온 전극[13]을 상기 음극[12] 상에 형성시켰다. 마지막으로, 봉합 필름[14]을 얻어진 상부 표면 전체에 증착하여 모든 픽셀을 봉합하였다.

부연하면, A1 내지 F1 잉크가 사용되는 경우에는 잉크젯 방법에 의해 정공주입층을 형성하는 동안 잉크젯 노즐이 막히는 일은 일어나지 않았다. 반면, G1 내지 J1 잉크가 사용되는 경우에는 잉크젯 방법으로 정공주입층을 형성하는 후 반부 단계에서는 추측컨대 잉크젯 노즐의 막힘 현상 때문에 소정량의 잉크를 배출하는데 보다 높은 전압을 인가하는 것이 요구되었다.

상기 기술한 바와 같이 제조된 유기 EL 디스플레이 장치를 20mA/cm²의 전류밀도하에서 작동시켜 디스플레이 장치의 초기 휘도(initial luminance) 및 휘도의 반감기를 결정하였다. 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다. 잉크 A1 내지 F1을 사용하여 형성된 정공주입층을 구비한 유기 EL 디스플레이 장치 A1 내지 F1은 10,000 시간 이상의 반감기를 갖는 등 가용 수명 면에서 모두 우수함이 밝혀졌다. 반면, 잉크 G1 내지 J1을 사용하여 형성된 정공주입층을 구비한 유기 EL 디스플레이 장치 G1 내지 J1의 경우에는 휘도의 반감기가 모두 10,000 시간에 훨씬 미치지 못했고, 따라서, 이들 디스플레이 장치의 가용 수명이 짧다는 것이 밝혀졌다.

[표 2]

잉크	초기 휘도[Cd/m ²]	휘도의 반감기[시간]
A1	600	16000
B1	570	13000
C1	620	11000
D1	560	10000
E1	630	12000
F1	600	11000
G1	620	1000
H1	600	2000
I1	600	5000
J1	530	7000

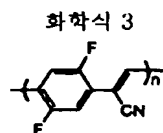
실시예 (I-2)

본 실시예에서는 도 1에 나타낸 바와 같은 3색 유기 EL 디스플레이 장치를 하기 설명하는 바와 같이 제조하였다.

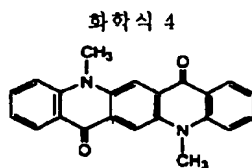
양극[3]으로 사용되는 투명 전도성 물질로서 ITO(산화 인듐-주석)를 유리 기재[1]의 표면 상에 증착하여 50nm의 두께를 갖는 필름을 얻었다. 또한, 포토레지스트 공정에 의해서 격자형상의 장벽[4]을 형성시켰다. 이어서, 표 1에 나타낸 잉크 B1을 사용하여 잉크젯 방법에 의해 각각 20nm의 필름 두께를 갖는 정공주입층[5] 및 [6]을 형성시켰다. 또한, 표 1에 나타낸 잉크 D1을 사용하여 잉크젯 방법에 의해 20nm의 필름 두께를 갖는 정공주입층[7]을 형성시켰다.

중합체 발광층[8] 형성용 물질로서, 화학식 (2)의 적색 발광 폴리[3-알킬티오펜]:PAT을 실시예 (I-1)에서와 동일한 방법으로 사용하여 잉크젯 방법에 의해 중합체 발광층[8]을 형성시켰다.

중합체 발광층[9] 형성용 물질로서, 발광 중심을 구성하고 하기 화학식 (4)의 화합물로 이루어진 염료 분자 0.5 중량 %로 도핑된 하기 화학식 (3)의 화합물로 이루어진 호스트(host) 분자를 포함하는 혼합물을 사용하여 잉크젯 방법에 의해 녹색 발광의 중합체 발광층[9]을 형성시켰다.

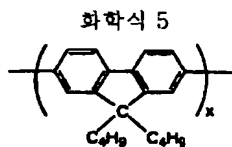


호스트 분자



염료 분자

중합체 발광층[10] 형성용 물질로서, 하기 화학식 (5)의 청색 발광 폴리[9,9'-디알킬플루오렌]:PDAF를 사용하여 잉크젯 방법에 의해 청색 발광 중합체 발광층[10]을 형성시켰다.



PDAF

버퍼층[11]로서, 약 3nm 두께의 LiF 필름을 스퍼터링으로 형성시켰다. 이어서, 음극[12]로서, 100nm 두께의 Ca(칼슘) 필름을 상기 버퍼층 상에 증착시켰다. 또한, 약 300nm 두께의 은 전극[13]을 상기 음극[12] 상에 형성시켰다. 마지막으로, 봉합 필름[14]을 얻어진 상부 표면 전체에 증착하여 모든 픽셀을 봉합하였다.

20mA/cm²의 전류밀도하에서 작동시켰을때 본 발명의 유기 EL 디스플레이 장치의 휘도 반감기는 12000 시간이었다.

실시예 (II-1)

도 5에 나타난 바와 같이, 픽셀(각 픽셀의 크기는 100 μ m 제곱)을 단색성 유기 EL 소자를 사용하여 각각 형성시켜 2.5 인치 제곱 크기를 갖는 유기 EL 디스플레이 장치를 제조하였으며, 상세한 사항은 하기에 설명하는 바와 같다.

먼저, 정공주입층 형성용 잉크에 대하여 하기의 예비 실험을 수행하였다. 정공주입층 형성용 잉크로는 상기 화학식 (1)의 PEDOT·PSS 화합물(BAYTRON(등록상표) P VP CH8000; Bayer Co., Ltd.)을 포함하는 원료 물질이 사용되었다.

잉크에 사용되는 이러한 원료 물질을 표 3에 예시된 방법에 따라 처리하여 다양한 잉크(A2-G2)를 제조하였다. 비교를 위하여, 잉크에 사용되는 상기 원료 물질을 하기 표 3에 예시된 방법에 따라 처리하여 다양한 잉크(H2-J2)를 제조하였다.

[표 3]

잉크	처리방법	이온화 포텐셜(eV)	술페이트 이온 농도(ppm)	성분비율 * (%)
A2	분획분자량 13000의 재생 셀룰로즈 투과막을 사용하여 28일 동안 투석하였다.	5.40	0.2	13
B2	분획분자량 13000의 재생 셀룰로즈 투과막을 사용하여 11일 동안 투석하였다.	5.35	0.3	20
C2	분획분자량 12000의 재생 셀룰로즈 투과막을 사용하여 7일 동안 투석하였다.	5.33	0.4	24
D2	분획분자량 12000의 재생 셀룰로즈 투과막을 사용하여 5일 동안 투석하였다.	5.32	0.4	26
E2	분획분자량 8000의 재생 셀룰로즈 투과막을 사용하여 5일 동안 투석하였다.	5.31	0.9	33
F2	분획분자량 25000의 재생 셀룰로즈 투과막을 사용하여 5일 동안 투석하였다.	5.35	0.3	15
G2	분획분자량 12000의 초여과막을 사용하여 초여과한 후 회석하였다.	5.31	1.0	32
H2	원액을 순수로 회석하였다.	5.15	10	36
I2	분획분자량 12000의 콜로디온 투과막을 사용하여 5일 동안 투석하였다.	투석중에 투과막이 파열됨	NG	NG
J2	분획분자량 5000의 재생 셀룰로즈 투과막을 사용하여 5일 동안 투석하였다.	5.30	1.2	35

* 요구되는 용출 시간이 16분 이상인 성분의 비율

상기 잉크를 각각 사용하여 하기에 설명한 바와 같이 디스플레이 장치를 제조하였다.

먼저, TFT[2]를 통상의 방법에 따라 유리 기재[1] 표면 상에 형성시키고, 이어서, 양극[3]으로 사용되는 투명 전도성 물질로서 ITO(산화 인듐-주석)를 기재[1] 상에 증착하여 50nm의 두께를 갖는 필름을 얻었다. 또한, 포토레지스트 공정에 의하여 격자형상의 장벽[4]을 형성시켰다. 이어서, 잉크(A2-J2) 중 어느 한 잉크를 사용하여 잉크젯 공정을 통해 약 20nm의 필름 두께를 갖는 정공주입층[5]을 형성시켰다.

중합체 발광층[8] 물질로서, 화학식 (2)의 적색-발광 폴리[3-알킬티오펜]:PAT을 사용하여 잉크젯 방법에 의해 중합체 발광층[8]을 형성시켰다.

버퍼층[11]로서, 약 3nm 두께의 LiF 필름을 스퍼터링으로 형성시켰다. 이어서, 음극[12]로서 100nm 두께의 Ca(칼슘) 필름을 상기 버퍼층 상에 증착시켰다. 또한, 약 300nm 두께의 은 전극[13]을 상기 음극[12] 상에 형성시켰다. 마지막으로, 봉합 필름[14]을 얻어진 상부 표면 전체에 증착하여 모든 픽셀을 봉합하였다.

상기 기술한 바와 같이 제조된 유기 EL 디스플레이 장치를 20mA/cm²의 전류밀도하에서 작동시켜 디스플레이 장치의 초기 휘도 및 휘도 반감기를 결정하였다. 그 결과는 하기 표 4에 나타내었다. 잉크 A2 내지 G2를 사용하여 형성된 정공주입층을 구비한 유기 EL 디스플레이 장치 A2 내지 G2는 모두 100 시간의 작동후에도 발광효율면에서 우수하다는 것이 밝혀졌다. 반면, 잉크 H2 내지 J2를 사용하여 형성된 정공주입층을 구비한 유기 EL 디스플레이 장치 H2 내지 J2의 경우에는 그 발광 효율이 열등하였고, 따라서, 디스플레이 소자로서 상기 디스플레이 장치의 물성이 불충분하다는 것을 나타내는 것이 밝혀졌다.

[표 4]

잉크	초기 발광 효율[Cd/A]	100 시간 작동후의 발광 효율[Cd/A]
A2	2.8	2.7
B2	3.0	3.0
C2	2.7	2.7
D2	2.5	2.5
E2	2.3	2.4
F2	3.0	2.9
G2	2.2	2.1
H2	0.3	0.1
I2	-	-
J2	1.5	0.5

부연하면, 정공주입층의 이온화 포텐셜을 5.3eV로 설정한 유기 EL 디스플레이 장치 J2는 1000 시간 정도의 단기간의 가용 수명을 나타내고, 실제 사용하기에 는 디스플레이의 균일도가 너무 열등한 것으로 밝혀졌다.

실시예 (II-2)

본 실시예에서는 도 1에 나타난 바와 같은 3색 유기 EL 디스플레이 장치를 하기 설명하는 바와 같이 제조하였다.

먼저, 통상의 방법에 따라 유리 기재[1]의 표면 상에 TFT[2]를 형성시키고, 양극[3]으로 사용되는 투명 전도성 물질로서 ITO(산화 인듐-주석)를 기재[1] 상에 증착하여 50nm의 두께를 갖는 필름을 얻었다. 또한, 포토레지스트 공정에 의하여 격자형상의 장벽[4]을 형성시켰다. 그후, 표 3에 나타난 잉크 D2를 사용하여 잉크젯 방법에 의해 20nm의 필름 두께를 갖는 정공주입층[5]을 형성시켰다. 또한, 표 3에 나타난 잉크 B2를 사용하여 잉크젯 방법에 의해 통해 각각 20nm의 필름 두께를 갖는 정공주입층[6] 및 [7]을 제조하였다.

중합체 발광층[8] 물질로서, 화학식 (2)의 적색 발광 폴리[3-알킬티오펜]:PAT을 실시예 (I-1)에서와 동일한 방식으로 사용하여 잉크젯 방법에 의해 중합체 발광층[8]을 형성시켰다.

중합체 발광층[9] 물질로서, 발광 중심을 구성하고 하기 화학식 (4)의 화합물로 이루어진 착색 분자 0.5 중량%로 도핑된 상기 화학식 (3)의 화합물로 구성된 호스트 분자를 포함하는 혼합물을 사용하여 잉크젯 공정을 통해 녹색발광의 중합체 발광층[9]을 형성시켰다.

중합체 발광층[10] 물질로서, 상기 화학식 (5)의 청색 발광 폴리[9,9'-디아킬플루오렌]:PDAF를 사용하여 잉크젯 방법에 의해 청색 발광 중합체 발광층[10]을 형성시켰다.

버퍼층[11]으로서 약 3nm 두께의 LiF 필름을 스퍼터링으로 형성시켰다. 이어서, 음극[12]으로서 100nm 두께의 Ca(칼슘) 필름을 상기 버퍼층[11] 상에 증착시켰다. 또한, 약 300nm 두께의 온 전극[13]을 상기 음극[12] 상에 형성시켰다. 마지막으로, 봉합 필름[14]를 얻어지는 상부 표면 전체에 증착하여 모든 픽셀을 봉합하였다.

상기 유기 EL 디스플레이 장치를 20mA/cm²의 전류밀도하에서 작동시켰을때의 발광 효율은 2.5 cd/A 였다.

실시예 (III-1)

도 5에 나타난 바와 같이 픽셀(각 픽셀의 크기는 100 μ m 제곱)을 단색성 유기 EL 소자를 사용하여 각각 형성시켜 2.5인치 제곱 크기의 유기 EL 디스플레이 장치를 제조하였으며, 상세한 사항은 하기에 설명하는 바와 같다.

먼저, 하기 표 5에 나타난 바에 따라 50,000 이상의 평균분자량을 갖는 폴리스티렌술폰산을 실시예 (I-1)에 제시된 잉크 A1에 첨가하여 유기 EL 디스플레이 장치의 정공주입층 형성용 잉크(A3-H3)를 제조하였다.

[표 5]

잉크	평균분자량	함량(부피%)	포말억제	코팅 물성	점도
A3	50,000	5	△	○	△
B3	75,000	5	○	△	△
C3	75,000	10	△	○	○
D3	200,000	3	○	△	△
E3	200,000	5	○	○	○
F3	200,000	10	○	○	○
G3	200,000	30	○	○	○
H3	200,000	50	△	○	○

○: 양호, △: 다소 양호

잉크 A3 내지 H3는 모두 분획분자량 12,000의 투과막을 통과할 수 없는 성분을 (전체 고체 성분을 기준으로) 50% 이상 함유하였다.

상기 잉크를 각각 사용하여 하기에 설명한 바와 같이 디스플레이 장치를 제조하였다.

먼저, TFT[2]를 통상의 방법에 따라 유리 기재[1]의 표면 상에 형성시키고, 양극[3]으로 사용되는 투명 전도성 물질로서 ITO(산화 인듐-주석)를 기재[1] 상에 증착하여 50nm의 두께를 갖는 필름을 얻었다. 또한, 포토레지스트 공정에 의하여 격자형상의 장벽[4]을 형성시켰다. 이어서, 잉크(A3-H3) 중 어느 한 잉크를 사용하여 약 20nm의 필름 두께를 갖는 정공주입층[5]을 잉크젯 방법에 의해 형성시켰다.

중합체 발광층[8] 형성용 물질로서, 상기 화학식 (2)의 적색 발광 폴리[3-알킬티오펜]:PAT을 사용하여 잉크젯 방법에 의해 중합체 발광층[8]을 형성시켰다.

버퍼층[11]로서 약 3nm 두께의 LiF 필름을 스퍼터링으로 형성시켰다. 이어서, 음극[12]로서 100nm 두께의 Ca(칼슘) 필름을 상기 버퍼층[11] 상에 증착시켰다. 또한, 약 300nm 두께의 은 전극[13]을 상기 음극[12] 상에 형성시켰다. 마지막으로, 봉합 필름[14]을 얻어진 상부 표면 전체에 증착하여 모든 픽셀을 봉합하였다.

상기 기술한 바와 같이 제조된 유기 EL 디스플레이 장치를 20mA/cm²의 전류밀도하에서 작동시켰을때 반감기는 10,000 시간 이상이었다.

비교예

먼저, 표 6에 기술된 화합물을 상기 화학식 (1)의 PEDOT·PSS 화합물(BAYTRON(등록상표) P VP CH8000; Bayer Co., Ltd.)을 포함하는 원료 물질에 각각 첨가하여, 유기 EL 디스플레이 장치의 정공주입층을 형성하기 위한 잉크(I3-K3)를 제조하였다.

하기 표 6에 나타난 잉크(I3-K3)를 정공주입층 형성에 사용한다는 것을 제외하고는 상기 실시예 (III-1)에 기술된 것과 동일한 방식으로 다양한 유기 EL 디스플레이 장치를 제조하였다. 무언하면, 표 6에 나타난 잉크 J3 및 K3은 잉크젯 방법에 의해 코팅될 수 있는 점도 및 표면장력을 갖도록 제조되었다.

[표 6]

잉크	첨가제	결과
I3	없음	방출이 불안정하고 습윤성이 저하됨

J3	PEG 첨가	수명이 1000 시간으로 단축됨
K3	수르피놀(surfynol) 104 첨가	수명이 500 시간으로 단축됨

결과적으로, 잉크 J3는 기재 표면에 대한 습윤성이 불충분하고, 잉크젯 코팅법에 의해 코팅될 때 잉크의 배출 방식에 있어 불안정하다는 것이 밝혀졌다. 잉크 J3는 점도를 높이기 위해 PEG(폴리에틸렌 글리콜)를 함유하였다. 상기 잉크 J3는 노즐로부터 배출되는 안정성은 개선되었으나, 잉크 J3의 수명은 정공주입 성질의 저하에 기인하여 감소되는 것으로 확인되었다. 또한, 잉크 K3은 기재에 대한 습윤성을 개선시키기 위해 서르피놀 104(에어프로덕츠 앤드 케미칼즈 컴퍼니(Air Products and Chemicals Co., Ltd.)로부터 입수가가능함)를 함유하였다. 잉크 K3를 사용함으로써 기재 전체에 잉크가 균일하게 도포되고 배출 안정성도 증가시킬 수 있었으나, 잉크 J3의 경우에서와 같이, 정공주입 성질의 저하에 기인하여 잉크 K3의 수명이 감소되는 것으로 밝혀졌다.

실시예 (III-2)

본 실시예에서는 도 1에 나타낸 바와 같은 3색 유기 EL 디스플레이 장치를 하기 설명하는 바와 같이 제조하였다.

먼저, 통상의 방법에 따라 유리 기재[1]의 표면 상에 TFT[2]를 형성시키고, 이어서 양극[3]으로 사용되는 투명 전도성 물질로서 ITO(산화 인듐-주석)를 기재[1] 상에 증착하여 50nm의 두께를 갖는 필름을 얻었다. 또한, 포토레지스트 공정에 의하여 격자형상의 장벽[4]을 형성시켰다. 이어서, 표 5에 나타낸 잉크 E3을 사용하여 필름 두께가 각각 20nm인 정공주입층[5], [6] 및 [7]을 잉크젯 방법에 의해 제조하였다. 이 경우에, 잉크의 배출이 안정하고, 기재에 도포한 후의 퍼짐성(spreadability)도 우수한 것으로 밝혀졌다.

중합체 발광층[8] 형성용 물질로서, 화학식 (2)의 적색 발광 폴리[3-알킬티오펜]:PAT을 사용하여 실시예 (III-1)에서와 같은 방식의 잉크젯 방법에 의해 중합체 발광층[8]을 형성시켰다.

중합체 발광층[9] 형성용 물질로서, 발광 중심을 구성하고 화학식 (4)의 화합물로 이루어진 착색 분자 0.5 중량%로 도핑된 화학식 (3)의 화합물로 구성된 호스트 분자를 포함하는 혼합물을 사용하여 잉크젯 공정을 통해 녹색발광의 중합체 발광층[9]을 형성시켰다.

중합체 발광층[10] 물질로서, 상기 화학식 (5)의 청색 발광 폴리[9,9'-디알 킬플루오렌]:PDAF를 사용하여 잉크젯 방법에 의해 청색 방출 중합체 발광층[10]을 형성시켰다.

버퍼층[11]로서, 약 3nm 두께의 LiF 필름을 스퍼터링으로 형성시켰다. 이어서, 음극[12]로서, 100nm 두께의 Ca(칼슘) 필름을 상기 버퍼층[11] 상에 증착시켰다. 또한, 약 300nm 두께의 온 전극[13]을 상기 음극[12] 상에 형성시켰다. 마지막으로, 봉합 필름[14]를 얻어진 상부 표면 전체에 증착하여 모든 픽셀을 봉합하였다.

상기 유기 EL 디스플레이 장치를 20mA/cm²의 전류밀도하에서 작동시킨 경우, 디스플레이 장치의 휘도의 반감기는 12,000 시간 이었다. 또한, 잉크젯 공정에 의해 야기될 수도 있는 디스플레이의 불균일성은 전혀 관찰되지 않아서, 잉크젯 공정에 의해 우수한 품질의 필름이 형성된다는 것을 알 수 있었다.

실시예 (III-3)

상기 표 5에 나타낸 잉크 A3을 하기 표 7에 나타낸 바와 같이 처리하여 잉크 A4 내지 F4를 얻었다. PEDOT· PSS 화합물만을 사용하여, 고체 물질 함량 2.8 중량%의 잉크 원액을 제조하였다. 이어서, 상기 잉크 원액을 사용함으로써 잉크 G4 내지 I4를 제조하였다.

이어서, 잉크 J4, K4 및 L4를 다음 절차에 따라 제조하였다.

J4: 분획분자량 12,000의 투과막을 사용하여 PEDOT· PSS 화합물(BAYTRON(등록상표) P VP CH8000; Bayer Co., Ltd.)을 포함하는 원료 물질을 7일 동안 투석시켰다. 한편, 50,000 이상의 평균분자량을 갖는 폴리스티렌술포산을 상기과 동일한 조건하에서 투석한 후, 5% 부피비로 미리 투석된 상기 원료 물질에 첨가하였다.

K4: 분획분자량 12,000의 투과막을 사용하여 PEDOT· PSS 화합물 (BAYTRON(등록상표) P VP CH8000; Bayer Co., Ltd.)을 포함하는 원료 물질을 7일 동안 투석시켰다. 이어서, 50,000 이상의 평균분자량을 갖는 폴리스티렌술포산을 5% 부피비로 미리 투석된 상기 원료 물질에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 상기한 바와 동일한 조건하에서 다시 투석하였다.

L4: 50,000 이상의 평균분자량을 갖는 폴리스티렌술포산을 PEDOT· PSS 화합물(BAYTRON(등록상표) P VP CH8 000; Bayer Co., Ltd.)을 포함하는 원료 물질에 가하였다. 이어서, 수득된 혼합물을 분획분자량 12,000의 투과막을 사용하여 7일 동안 투석시켰다.

A4 내지 L4의 모든 잉크에서 술페이트 이온 농도 및 용출 시간이 16분 이상 요구되는 성분의 비율을 조사하여, 그 결과를 처리방법 및 고체 물질 중량과 함께 하기 표 7에 요약하였다.

[표 7]

잉크	처리방법	고체물질 (중량%)	술페이트 이온 농도(p pm)	성분비율 · (%)
A4	분획분자량 12000인 투과막을 사용하여 7일 동안 투석하였다.	1.55	0.9	24
B4	분획분자량 12000인 투과막을 사용하여 5일 동안 투석하였다.	0.85	0.5	26
C4	분획분자량 12000인 초여과 막을 사용하여 초여과한 후 회석하였다.	0.75	1.0	32
D4	분획분자량 20000인 투과막을 사용하여 5일 동안 투석하였다.	0.80	0.3	17
E4	분획분자량 5000인 투과막을 사용하여 2주일 동안 투석하였다.	0.65	0.3	35
F4	원심분리법(5000rpm)을 사용하여 여액을 제거한 후 회석하였다.	0.75	0.5	34
G4	원액	2.8	40	36
H4	원액을 순수로 회석한 후, 3일 동안 정치시켰다.	0.8	30	36
I4	분획분자량 20000인 투과막을 사용하여 20일 동안 투석하였다.	0.09	30	30
J4	상기한 바와 같음	1.3	0.4	24
K4	상기한 바와 같음	1.4	0.5	23

· 요구되는 용출 시간이 16분 이상인 성분의 비율

상기 기술한 바와 같이 제조된 잉크의 저장 안정성을 검사하기 위하여, 50℃의 온도에서 1 주일간 정치시킨 후, 보다 큰 크기의 응집체가 형성되었는지를 광산란을 통하여 검사하였다. 결과적으로, 잉크 A4-F4 및 J4-L4의 경우에는 보다 큰 크기의 응집체의 생성이 관찰되지 않았고 따라서 이들 잉크의 우수한 안정성이 확인되었다. 한편, 잉크 G4 및 H4의 경우에는 보다 큰 크기의 응집체가 관찰되었고 따라서 이들 잉크의 열등한 안정성이 확인되었다.

상기 잉크를 각각 사용하여, 상기 실시예 (III-1)에 설명된 바와 동일한 방식으로 디스플레이 장치를 각각 제조하였다.

부연하면, 잉크 A4-F4 및 J4-L4가 사용되는 경우, 잉크젯 방법에 의해 정공주입층을 형성하는 동안 잉크젯 노즐이 막히는 일이 일어나지 않았다. 반면, G4 내지 I4 잉크가 사용되는 경우, 잉크젯 방법에 의해 정공주입층을 형성하는 후반부 단계에서는 추측컨데 잉크젯 노즐의 막힘 현상 때문에 소정량의 잉크를 배출하는데 보다 높은 전압을 인가할 것이 요구되었다.

상기 기술한 바와 같이 제조된 유기 EL 디스플레이 장치를 20mA/cm²의 전류밀도하에서 작동시켜 디스플레이 장치의 초기 휘도 및 휘도 반감기를 결정하였다. 그 결과는 하기 표 8에 나타내었다. 잉크 A4-F4 및 J4-L4를 사용하여 형성된 정공주입층을 구비한 유기 EL 디스플레이 장치 A4 내지 F4 및 J4 내지 L4는 10,000 시간 이상의 반감기를 갖는 등 가용 수명 면에서 우수함이 밝혀졌다. 반면, 잉크 G4 내지 I4를 사용하여 형성된 정공주입층을 구비한 유기 EL 디스플레이 장치 G4 내지 I4의 경우에는 휘도의 반감기가 모두 5,000 시간에 훨씬 못 미치고, 따라서, 이들 디스플레이 장치의 가용 수명이 짧다는 것을 알 수 있었다.

[표 8]

잉크	초기 휘도[Cd/m ²]	휘도 반감기[시간]
A4	600	15000
B4	570	13000
C4	620	11000
D4	560	22000
E4	630	10000
F4	600	11000
G4	620	1000
H4	600	3000
I4	500	2000
J4	630	10000
K4	620	10000
L4	560	10000

잉크 H4는 투석된 잉크 D4와 동일한 농도이다. 투석된 잉크 D4는 표 8에 나타난 표본중에서 가장 수명이 긴 반면, 잉크 H4의 수명은 3000 시간 정도로 짧았다. 또한, 투석되었으나 고체 물질의 농도가 특히 낮은 잉크 I4는 초기 휘도가 낮 으며 수명이 짧았다. 이는 얻어진 필름이 과도하게 작은 필름 두께 때문에 불가피하게 결함 부분을 갖게 되는 것이 원인으로 추정될 수 있다.

실시예 (III-4)

표 7에 나타난 잉크 B4를 정공주입층[5] 및 [6] 형성시에 사용하고, 잉크 D4를 정공주입층[7] 형성시에 사용하는 것을 제외하고는 상기 언급한 실시예 (III-2)에 기술된 것과 동일한 방식으로 3색 발광 유기 EL 디스플레이 장치를 제조하였다.

상기 기술한 바와 같이 제조된 유기 EL 디스플레이 장치를 20mA/cm²의 전류밀도 하에서 작동시켰을때 디스플레이 장치의 휘도 반감기는 12,000 시간 이상이였다.

발명의 효과

상기한 바와 같이, 본 발명에 따라, 정공주입 성질이 우수하고 응집이 거의 생기지 않으며 가용 수명이 긴 유기 EL 소자를 제조할 수 있는 유기 EL 디스플레이 장치의 정공주입층 형성용 잉크, 그의 제조방법, 상기한 우수한 특성을 갖는 유기 EL 디스플레이 장치의 제조방법 및 따라서 그러한 유기 EL 디스플레이 장치를 제공할 수 있다.

당업자에게는 추가적인 이점 및 변경을 생각해내는 것이 용이할 것이다. 따라서, 본 발명은 보다 넓은 측면에 있으며, 본원에서 나타내고 기술된 구체적인 상세한 사항 및 대표적인 실시 태양에 한정되지는 않는다. 따라서, 첨부된 청구 범위 및 그 균등범위에 의해 정의된 총괄적 발명 개념의 사상 및 범주에서 벗어나지 않고서도 다양한 변경이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

물, 및 폴리티오펜 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 공여체 분자 및 폴리스티렌술폰산 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 수용체 분자를 포함하는, 상기 물 중에 분산된 고체 물질을 포함하고; 술포이트 이온은 1ppm으로 한정되고, 11,000 이하의 분자량(이 분자량은 254nm 파장의 UV를 사용해서 측정되는 수성 젤투과 크로마토그래피에서 소름 풀

리스티렌술포네이트로서 전환됨)을 갖는 성분은 상기 고체 물질의 총중량을 기준으로 35 중량%으로 한정되는 유기 전자발광 디스플레이 장치의 정공주입층 형성용 잉크.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 잉크의 이온화 포텐셜이 5.3 eV를 초과하는 잉크.

청구항 3.

물, 및 폴리티오펜 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 공여체 분자 및 폴리스티렌술포산 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 수용체 분자를 포함하는, 상기 물중에 분산된 고체 물질을 포함하는 분산액을 제조하고,

상기 분산액을 투석 및 초여과 중 하나 이상을 거치도록 하여 상기 잉크중 술페이트 이온의 농도를 1 ppm 이하로 한정하고, 110,000 이하의 분자량(이 분자량은 254 nm 파장의 UV를 사용해서 측정되는 수성 겔투과 크로마토그래피에서 소듐 폴리스티렌술포네이트로서 전환됨)을 갖는 성분의 비율 상기 고체 물질의 총중량을 기준으로 35 중량% 이하로 한정하는 것을 포함하는 잉크의 제조방법.

청구항 4.

제 3항에 있어서, 상기 투석이 셀룰로오스를 주로 포함하고 8,000 내지 25,000의 분획 분자량을 갖는 투과막을 이용하여 수행되는 방법.

청구항 5.

제 3항에 있어서, 상기 잉크의 이온화 포텐셜이 상기 투석에 의해 5.3 eV를 초과하게 되는 방법.

청구항 6.

제 3항에 있어서, 상기 수용체 분자와 상기 동일한 성분으로 형성되고 50,000 내지 1,000,000의 평균 분자량을 갖는 중합체를 사전에 투석 및 초여과 중 하나 이상을 거친 상기 분산액 중에 1 중량% 내지 50 중량%의 농도로 혼입하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 상기 중합체와 혼입된 상기 분산액을 투석하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 8.

제 6항에 있어서, 상기 중합체 및 상기 고체 물질을 포함하는 혼합물의 중량비가 0.4 중량% 내지 2.8 중량%의 범위가 되도록 상기 잉크를 제제화하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 9.

제 6항에 있어서, 상기 중합체 및 상기 고체 물질을 포함하는 혼합물의 입도 분포의 피크 값을 0.15 μ m 이하로 한정하고, 0.5 μ m 보다 큰 입경을 갖는 상기 혼합물의 부피비를 5% 이하로 조절되도록 상기 잉크를 제제화하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 10.

제 3항에 있어서, 상기 수용체 분자와 상기 동일한 성분으로 형성되고 평균 분자량이 50,000 내지 1,000,000인 중합체를 1 중량% 내지 50 중량%의 농도로 포함하는 중합체 분산액을 투석하고,

상기 투석된 중합체 분산액을 사전에 투석 및 초여과 중 하나 이상을 거친 상기 분산액에 첨가시킴으로써 액체 혼합물을 형성하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 11.

제 10항에 있어서, 상기 액체 혼합물을 투석하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 12.

제 10항에 있어서, 상기 고체 물질 및 상기 중합체의 중량비가 0.4 중량% 내지 2.8 중량%가 되도록 상기 액체 혼합물을 제제화하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 13.

제 10항에 있어서, 상기 고체 물질 및 상기 중합체의 입도 분포의 피크 값은 0.15 μ m 이하로 한정되고, 0.5 μ m 보다 큰 입경을 갖는 상기 고체 물질의 부피비가 5% 이하로 조절되도록 상기 액체 혼합물을 제제화하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 14.

제 3항에 있어서, 수용체 분자와 동일한 성분으로 형성되고 평균 분자량이 50,000 내지 1,000,000인 중합체를 사전에 투석 및 초여과 중 하나 이상을 거친 상기 분산액에 1 중량% 내지 50 중량%의 농도로 혼입하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 15.

제 1항에 따른 상기 잉크를 잉크젯 방법으로 코팅함으로써 정공주입층 형성하는 것을 포함하는, 단색 또는 상이한 복수의 색을 방출할 수 있는 유기 전자발광 소자(각각의 유기 전자발광 소자는 양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 중합체 발광층이 구비되고, 하나 이상의 유기 전자발광 소자가 정공주입층을 포함함)를 포함하는 2차원 배열의 픽셀이 구비된 유기 전자발광 디스플레이 장치의 제조 방법.

청구항 16.

제 15항에 있어서, 상기 잉크의 이온화 포텐셜이 5.3 eV 보다 큰 것인 방법.

청구항 17.

단색 또는 상이한 복수의 색을 방출할 수 있는 유기 전자발광 소자(각각의 유기 전자발광 소자는 양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 중합체 발광층이 구비되고, 하나 이상의 유기 전자발광 소자가 정공주입층을 포함함)를 포함하는 2차원 배열의 픽셀을 포함하고, 상기 정공주입층은 폴리티오펜 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 공여체 분자 및 플리스티렌술폰산 및(또는) 그의 유도체를 포함하는 수용체 분자를 포함하는 고체 물질을 포함하고, 상기 정공주입층내 술페이트 이온의 농도는 125 ppm 이하로 한정되고, 110,000 이하의 분자량(이 분자량은 254 nm 파장의 UV를 사용해서 측정되는 수성 겔투과 크로마토그래피에서 소듐 폴리 스티렌술포네이트로서 전환됨)을 갖는 성분은 총 고체 물질을 기준으로 35 중량% 이하로 한정되는 것인 유기 전자발광 디스플레이 장치.

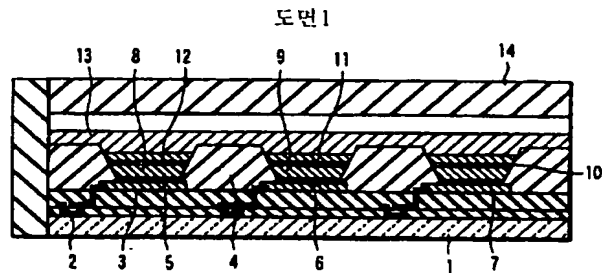
청구항 18.

제 17항에 있어서, 상기 양극이 투명한 전극으로 형성되고, 상기 정공주입층이 하기 식에 의해 정의되는 범위내에 속하는 이온화 포텐셜을 갖는 것인 유기 전자발광 디스플레이 장치:

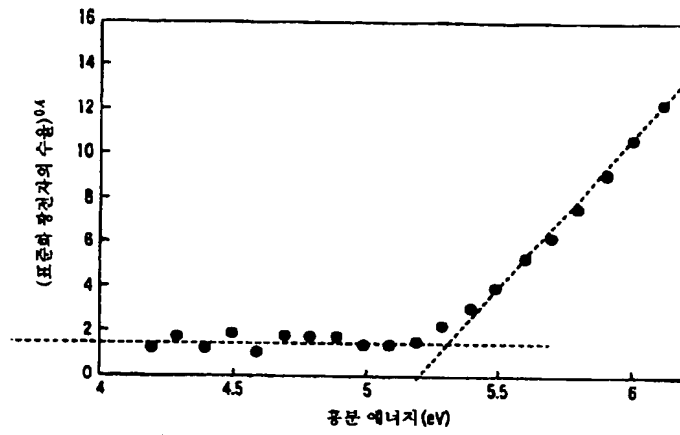
$$5.3 < I_p(H) < I_p(E) \text{ (식 1)}$$

상기 식에서, $I_p(H)$ 는 상기 정공주입층의 이온화 포텐셜(eV)이고, $I_p(E)$ 는 상기 중합체 발광층의 이온화 포텐셜(eV)이다.

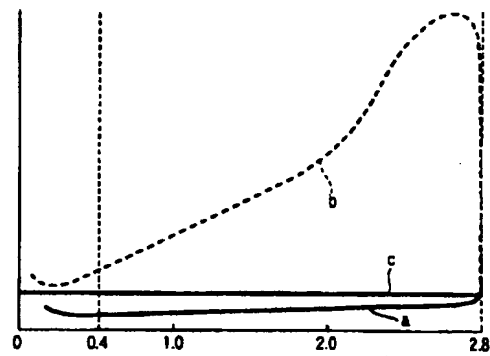
도면



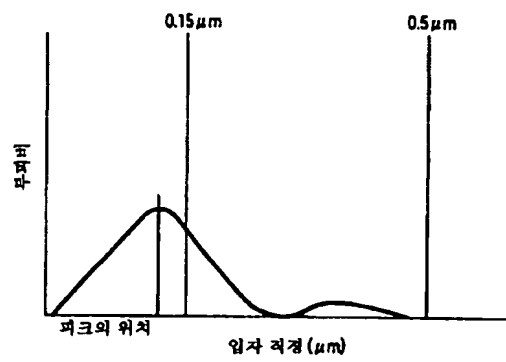
도면2



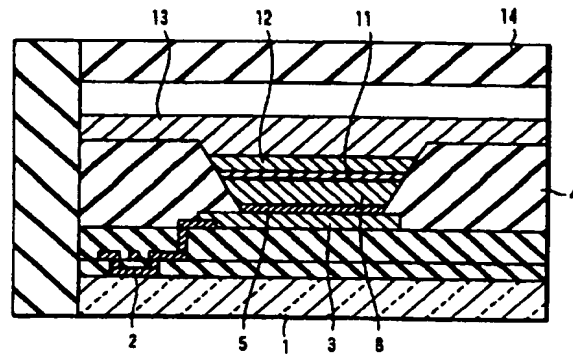
도면3



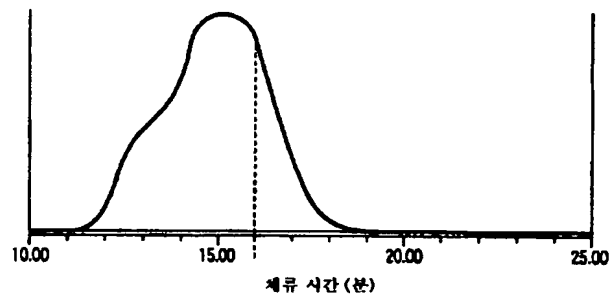
도면4



도면5



도면6



도면7

